

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of
BARTENBACH et al.

Serial No. unassigned

Filed: unassigned

For: REACTOR FOR HIGH TEMPERATURE REACTIONS AND USE

)
)
) Art Unit:
)

) Examiner:
)
)
)

CLAIM TO PRIORITY

Hon. Commissioner of Patents
and Trademarks
Washington, D.C. 20231

Sir:

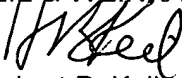
The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in Germany under the International (Paris) Convention for the Protection of Industrial Property (Stockholm Act July 14, 1967) is hereby requested and the right of priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed.

Germany: 103 13 529.4

Filed : March 26, 2003

A certified copy of the priority document is attached.

Respectfully submitted,
KEIL & WEINKAUF


Herbert B. Keil
Reg. No. 18,967

1350 Connecticut Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20036
(202) 659-0100



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 13 529.4

Anmeldetag: 26. März 2003

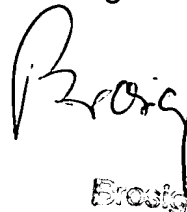
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Reaktor für Hochtemperaturreaktionen
und Verwendung

IPC: B 01 J, C 07 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 04. März 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



Brasig

BASF Aktiengesellschaft

26. März 2003
B02/0906 IB/HKE/arw

5

Reaktor für Hochtemperaturreaktionen und Verwendung

Die Erfindung betrifft einen Reaktor für Hochtemperaturreaktionen sowie eine Verwendung des Reaktors zur Herstellung von Acetylen.

Bei herkömmlichen Verfahren, die bei hohen Temperaturen ablaufen, werden häufig Brenner mit metallischen Wänden eingesetzt, wobei die Wände meist durch ein Kühlmedium gekühlt werden. Eine derartige Hochtemperaturreaktion ist die Herstellung von Acetylen und Synthesegas durch partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen, die beispielsweise in DE-A 44 22 815 beschrieben ist.

Danach werden die Ausgangsstoffe Erdgas und Sauerstoff üblicherweise möglichst auf bis zu 700°C getrennt vorgeheizt, in einer Mischzone intensiv vermischt und nach Durchströmen eines Brennerblocks zur Reaktion gebracht. Der Brennerblock besteht aus einer bestimmten Anzahl von Kanälen, in denen die Geschwindigkeit der Reaktion wegen der zündfähigen Sauerstoff/Erdgas-Mischung höher ist als die Flammengeschwindigkeit, um ein Durchschlagen der Flamme in den Mischraum zu verhindern. Der sich dem Brennerblock anschließende Reaktionsraum ist so bemessen, dass bei einer bestimmten Einsatzstoffmenge die Verweilzeit des acetylenhaltigen Reaktionsgases, des sogenannten Spaltgases, nur wenige Millisekunden beträgt. Nach dieser Zeit, innerhalb der sich die dem Temperaturniveau von 1500 bis 2000°C entsprechenden Gleichgewichte nicht einstellen können, werden die Reaktionsprodukte möglichst augenblicklich auf unter 300°C mit Wasser oder vorzugsweise Rückstandsöl abgeschreckt, damit das gebildete Acetylen nicht in Russ und Wasserstoff zerfällt. Die Zerfallsreaktion des Acetylens lässt sich jedoch nicht vollständig unterdrücken, mit der Folge, dass sich elementarer Kohlenstoff bildet, der sich als Russ und Koksanbackungen an den Wänden des Reaktionsraumes absetzt.

In einem Bericht der Chemie Ingenieur Technik (CIT, 26 (1954) 5, S. 251) wird von einer Brennerauskleidung aus Schamotte für einen Brenner im Kleinstmaßstab für die Acetylenherstellung nach dem Sachsse-Bartholomé-Acetylenverfahren berichtet. Diese Bauform wurde aber zugunsten gekühlter Metalloberflächen fallengelassen, da aufgrund
5 der geringen Standzeiten der keramischen Beschichtung, deren Anwendungsgrenztemperatur unterhalb der Prozesstemperatur lag, keine Vorteile erkennbar waren. Konstruktive Lösungen für größere Maßstäbe in der Größenordnung von 25 Tagestonnen Acetylen, wie sie zum Beispiel heute eingesetzt werden, gerade bei keramischen Beschichtungen unter diesen thermischen Belastungen, waren nicht vorhanden.

10 Bei partiell oxidativen und pyrolytischen Verfahren, denen auch die Herstellung von Acetylen zuzuordnen ist, entsteht eine erhebliche Menge an Ruß bei den Spaltvorgängen der eingesetzten Kohlenwasserstoffe. Der Ruß setzt sich, besonders während der Bildungsphase, wegen seiner hohen Oberflächenaktivität durch thermophoretische
15 Vorgänge und Kondensationsvorgänge bevorzugt auf kalten Oberflächen ab. Dieser Effekt ist besonders stark im Bereich von Rückströmzonen, wie sie zum Beispiel an den Zwickelgebieten der Brennerbohrungen auftreten. Die im Verlauf der Reaktion zunehmende Dicke der Rußschicht führt zu einer sukzessiven Erhöhung der Isolierwirkung gegen die gekühlte Metallwand. Aufgrund dieser Isolierwirkung werden die Rußschichten
20 thermischen Crack- und Verkokungsvorgängen unterworfen. Hierdurch wandeln sich die Rußschichten in harte Koksanbackungen um. Die Koksanbackungen wachsen aufgrund der heißen, reaktiven Oberfläche durch weitere Russablagerung weiter an. Das führt dazu, dass die Koksablagerungen mechanisch abgereinigt werden müssen. Früher geschah dies von Hand, heute werden dazu aufwendige Stocherroboter eingesetzt. Der durch die mechanische Reinigung abgestocherte Koks weist eine grobe Struktur auf und ist sehr hart. Der Koks wird zusammen mit dem Gasphasenruß in das unverdampfte überschüssige Quenchmedium aufgenommen und mit diesem ausgetragen. Aufgrund der groben Struktur wirkt der abgestocherte Koks abrasiv an nachfolgenden Anlagenteilen.

30 Es war daher Aufgabe der Erfindung, einen Reaktor für eine Hochtemperaturreaktion mit kurzer Verweilzeit und mit anschließender schneller Abkühlung des Reaktionsgemisches in einem Quenchbereich zur Verfügung zu stellen, der die oben genannten Nachteile nicht aufweist.

35 Die Aufgabe wird gelöst durch einen Reaktor mit Zuführung eines Reaktionsgemisches über Kanäle eines Brennerblocks in einem Reaktionsraum, wobei im Reaktionsraum eine Hochtemperaturreaktion mit kurzer Verweilzeit stattfindet und das Reaktionsgemisch

anschließend in einem Quenchbereich schnell abgekühlt wird, wobei alle den Reaktionsraum begrenzenden Oberflächen aus einer bei Reaktionstemperatur beständigen Feuerfestkeramik mit einem Aluminiumoxidanteil von mindestens 80% ausgebildet sind. Die Erfindung ist grundsätzlich nicht eingeschränkt bezüglich des Werkstoffs für den Grundkörper, auf den die Feuerfestkeramik aufzubringen ist. Bevorzugt werden hierfür metallische Werkstoffe eingesetzt.

Als Hochtemperaturreaktionen werden in der Regel Reaktionen bezeichnet, die bei einer Temperatur oberhalb von 800°C, insbesondere aber 1000°C stattfinden.

Als kurz werden vorliegend Verweilzeiten bezeichnet, die im Millisekunden-Bereich liegen, insbesondere im Bereich von etwa 1 bis 100 ms.

Für eine schnelle Abkühlung im Sinne der vorliegenden Erfindung wird eine Abkühlung in einem mit der Verweilzeit der Hochtemperaturreaktion vergleichbaren Zeitintervall verstanden, das heißt ein Zeitintervall im Millisekunden-Bereich, bevorzugt im Bereich von etwa 1 bis 50 ms.

Um eine Russabscheidung und damit eine Koksbildung weitgehend oder vollständig zu verhindern, werden in der hier dargestellten erfindungsgemäßen Lösung die Wände des Reaktionsraumes mit einer Feuerfestkeramik ausgekleidet. Eine Beständigkeit der Keramik gegen die bei den Hochtemperaturreaktionen auftretenden Temperaturen von über 1650°C wird durch einen Aluminiumoxidanteil von mindestens 80%, bevorzugt von mindestens 95 Gew.-% und besonders bevorzugt von mindestens 96 Gew.-%, erreicht.

Die Auskleidung des Reaktionsraumes erfolgt in einer ersten Ausführungsvariante durch Ausmauern mit der Feuerfestkeramik in Form von Steinen oder Blöcken.

In einer zweiten Ausführungsvariante wird die Feuerfestkeramik in Form einer Gieß- oder Stampfmasse in den Reaktionsraum eingebracht und dort anschließend verdichtet, getrocknet und gebrannt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die als Gieß- oder Stampfmasse in den Reaktionsraum eingebrachte Feuerfestkeramik durch die Hochtemperaturreaktion gebrannt.

Die Feuerfestkeramik, mit der der Reaktionsraum ausgekleidet ist, weist vorteilhaft eine Dicke im Bereich von 7 bis 30 cm, bevorzugt eine Dicke im Bereich von 8 bis 10 cm, auf.

Zusätzlich kann eine Hinterisolierung aus einer Keramik mit besonders guten wärmeisolierenden Eigenschaften erfolgen.

Ein Vorteil des erfindungsgemäß ausgebildeten Reaktionsraumes ist, dass die Auskleidung thermisch isolierend wirkt. Aus diesem Grund braucht die Wand des Reaktionsraumes nicht mehr zwingend gekühlt zu werden, was zu einer Einsparung an Kühlmedium und Konstruktionsaufwand für die Kühlmedium-Verteilung führt.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Lösung ist, dass durch ausreichend gute Feuerfestisolierung selbst unter extremen Bedingungen, d.h. bei sehr hohen Temperaturen und starker Russbildung die Russabscheidung und damit die Bildung von Koks verhindert werden kann. Hierdurch lässt sich die mechanische Stochereinrichtung und deren aufwändige Wartung einsparen. Zudem entfallen durch die Einsparung der mechanischen Stochereinrichtung durch Stocherfehler ausgelöste Betriebsunterbrechungen. Schließlich wird die Materialbelastung durch die erosive Wirkung des abgestocherten Kokes auf die nachgeschalteten Anlageteile, wie Pumpen, Wärmeübertrager und Rohrleitungen, drastisch reduziert.

Besonders bedeutsam ist die Vermeidung des abgestocherten Kokes, wenn das bei der Reaktion entstehende Spaltgas aus dem Brenner in einem Wärmeübertrager zur Abhitzennutzung ganz oder teilweise abgekühlt werden soll, wie in DE-A 199 14 226 beschrieben.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand einer Zeichnung und eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Es zeigt:

Figur 1 einen Ausschnitt aus einem Reaktor, der einen Brennerblock und eine Ausführungsform eines erfindungsgemäß gestalteten Reaktionsraumes umfasst.

Figur 2 einen Reaktor zur Acetylenherstellung nach dem Sachsse-Bartholomé-Verfahren gemäß dem Stand der Technik,

In den Figuren bezeichnen gleiche Bezugszeichen gleiche oder entsprechende Merkmale.

Figur 1 zeigt einen Ausschnitt aus einem erfindungsgemäß ausgebildeten Reaktor 1 zur Acetylenherstellung mit Brennerblock 3 und Reaktionsraum 4. Im Brennerblock 3 befinden sich neben den Kanälen 2 zur Zufuhr des Reaktionsgemisches Zusatzkanäle 14, über die zusätzlicher Sauerstoff oder Reaktionshilfsstoffe in den Reaktionsraum 4 gelangen können. Der hier dargestellte erfindungsgemäß ausgebildete Reaktionsraum 4 weist Seitenwände 15 auf, die mit einer Feuerfestkeramik 16 ausgekleidet sind. Neben den Seitenwänden 15 ist auch die Wand des Reaktionsraumes 4, die durch den Brennerblock 3 begrenzt wird, mit Feuerfestkeramik 16 ausgekleidet. Die Kanäle 2 zur Zufuhr des Reaktionsgemisches und die Zusatzkanäle 14 für zusätzlichen Sauerstoff oder Reaktionshilfsstoffe werden durch die Feuerfestkeramik 16 hindurch verlängert.

Um eine Rissbildung aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnung bei hohen Temperaturen in der Feuerfestkeramik zu verhindern, werden vorzugsweise in der metallischen Grundkonstruktion des Reaktors 1 Anker und Dehnfugen integriert.

Demgegenüber ist in Figur 2 ein Reaktor 1 zur Acetylenherstellung nach dem Stand der Technik dargestellt. Dem Reaktor wird über eine Sauerstoffzufuhr 6 Sauerstoff oder ein sauerstoffhaltiges Gas und über eine Kohlenwasserstoffzufuhr 7 ein Kohlenwasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffgemisch zugeführt. Der Sauerstoff oder das sauerstoffhaltige Gas und der Kohlenwasserstoff oder das Kohlenwasserstoffgemisch werden in einer Mischzone 8 vermischt und über einen Diffusor 9 einem mit Kanälen 2 versehenen Brennerblock 3 zugeführt. Über die Kanäle 2 des Brennerblocks 3 gelangt das Reaktionsgemisch in einen Reaktionsraum 4. Im Reaktionsraum 4 wird das Gemisch in einer Flamme partiell zu Acetylen und Synthesegas oxidiert. Um Folgereaktionen zu vermeiden, wird das Gemisch direkt im Anschluss in einem Quenchbereich 5 schnell abgekühlt. Zur schnellen Abkühlung wird dem Quenchbereich 5 über eine Kühlmittleitung 10 Kühlmittel zugeführt und direkt in das Reaktionsgemisch eingemischt. Die Abkühlung erfolgt im Quenchbehälter 11 unter teilweiser Verdampfung des Kühlmittels. Im Anschluss an die Abkühlung wird das Spaltgas über den Spaltgasabzug 12 und das Kühlmittel über den Kühlmittelauslass 13 aus dem Reaktor abgeführt.

Ausführungsbeispiel

Auf der Basis eines konventionellen Reaktors zur Acetylenherstellung wurde die Wirksamkeit der keramischen Auskleidung hinsichtlich der Russabscheidung untersucht.

- 5 Bei dem Reaktor mit einem Reaktionsraumdurchmesser von 533 mm gemäß Figur 2 zur Acetylenherstellung nach dem Sachsse-Bartholomé-Verfahren wurde die metallische Grundkonstruktion geringfügig modifiziert und der Reaktionsraum mit einer Feuerfestkeramik mit einer Dicke von 8 cm ausgekleidet. Beim Betrieb des Reaktors zeigte sich, dass eine Russabscheidung und damit Koksbildung an den Oberflächen des
- 10 Reaktionsraumes nahezu vollständig vermieden werden konnte.

Zudem zeigte sich keine Schädigung an der Feuerfestkeramik im Reaktionsraum. Dies war vor allem insofern erstaunlich, als die Anwendungs-Grenztemperaturen der im allgemein verfügbaren und zur Auskleidung des Reaktionsraumes geeigneten Feuerfestkeramiken nur

15 geringfügig über den Prozesstemperaturen der partiell oxidativen Acetylenherstellung liegen.

Bezugszeichenliste

	1	Reaktor
5	2	Kanäle
	3	Brennerblock
	4	Reaktionsraum
	5	Quenchbereich
	6	Sauerstoffzufuhr
10	7	Kohlenwasserstoffzufuhr
	8	Mischzone
	9	Diffusor
	10	Kühlmittleitung
	11	Quenchbehälter
15	12	Spaltgasabzug
	13	Kühlmittelausstoß
	14	Zusatzkanäle
	15	Seitenwand
	16	Feuerfestkeramik
20	17	Anker
	18	Dehnfugen

BASF Aktiengesellschaft

26. März 2003
B02/0906 IB/HKE/arw**Patentansprüche**

- 5
1. Reaktor (1) mit Zuführung eines Reaktionsgemisches über Kanäle (2) eines Brennerblockes (3) in einen Reaktionsraum (4), wobei im Reaktionsraum (4) eine Hochtemperaturreaktion mit kurzer Verweilzeit stattfindet und das Reaktionsgemisch anschließend in einem Quenchbereich (5) schnell abgekühlt wird, dadurch gekennzeichnet, dass alle den Reaktionsraum (4) begrenzenden Oberflächen aus einer bei Reaktionstemperatur beständigen Feuerfestkeramik mit einem Aluminiumoxid-Anteil von mindestens 80 Gew.-% ausgebildet sind.
- 10
2. Reaktor (1) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Aluminiumoxid-Anteil der Feuerfestkeramik mindestens 95 Gew.-% beträgt.
- 15
3. Reaktor (1) nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Aluminiumoxid-Anteil der Feuerfestkeramik mindestens 96 Gew.-% beträgt.
- 20
4. Reaktor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Feuerfestkeramik in Form von Steinen oder Blöcken oder als Gieß- oder Stampfmasse in den Reaktionsraum eingebracht und anschließend verdichtet, getrocknet und gebrannt ist.
- 25
5. Reaktor (1) nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Gieß- oder Stampfmasse durch die Hochtemperaturreaktion gebrannt ist.
- 30
6. Reaktor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Feuerfestkeramik eine Dicke im Bereich von 7 bis 30 cm, bevorzugt eine Dicke im Bereich von 8 bis 10 cm, aufweist.
7. Verwendung des Reaktors nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Acetylen durch partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff.

BASF Aktiengesellschaft

26. März 2003
B02/0906 IB/HKE/arw**Zusammenfassung**

5

Die Erfindung betrifft einen Reaktor (1) mit Zuführung eines Reaktionsgemisches über Kanäle (2) eines Brennerblockes (3) in einen Reaktionsraum (4), wobei im Reaktionsraum (4) eine Hochtemperaturreaktion mit kurzer Verweilzeit stattfindet und das
10 Reaktionsgemisch anschließend in einem Quenchbereich (5) schnell abgekühlt wird. Im Reaktor (1) sind alle den Reaktionsraum (4) begrenzenden Oberflächen aus einer bei Reaktionstemperatur beständigen Feuerfestkeramik mit einem Aluminiumoxid-Anteil von mindestens 80% ausgebildet.

15

(Figur 1)

FIG.1

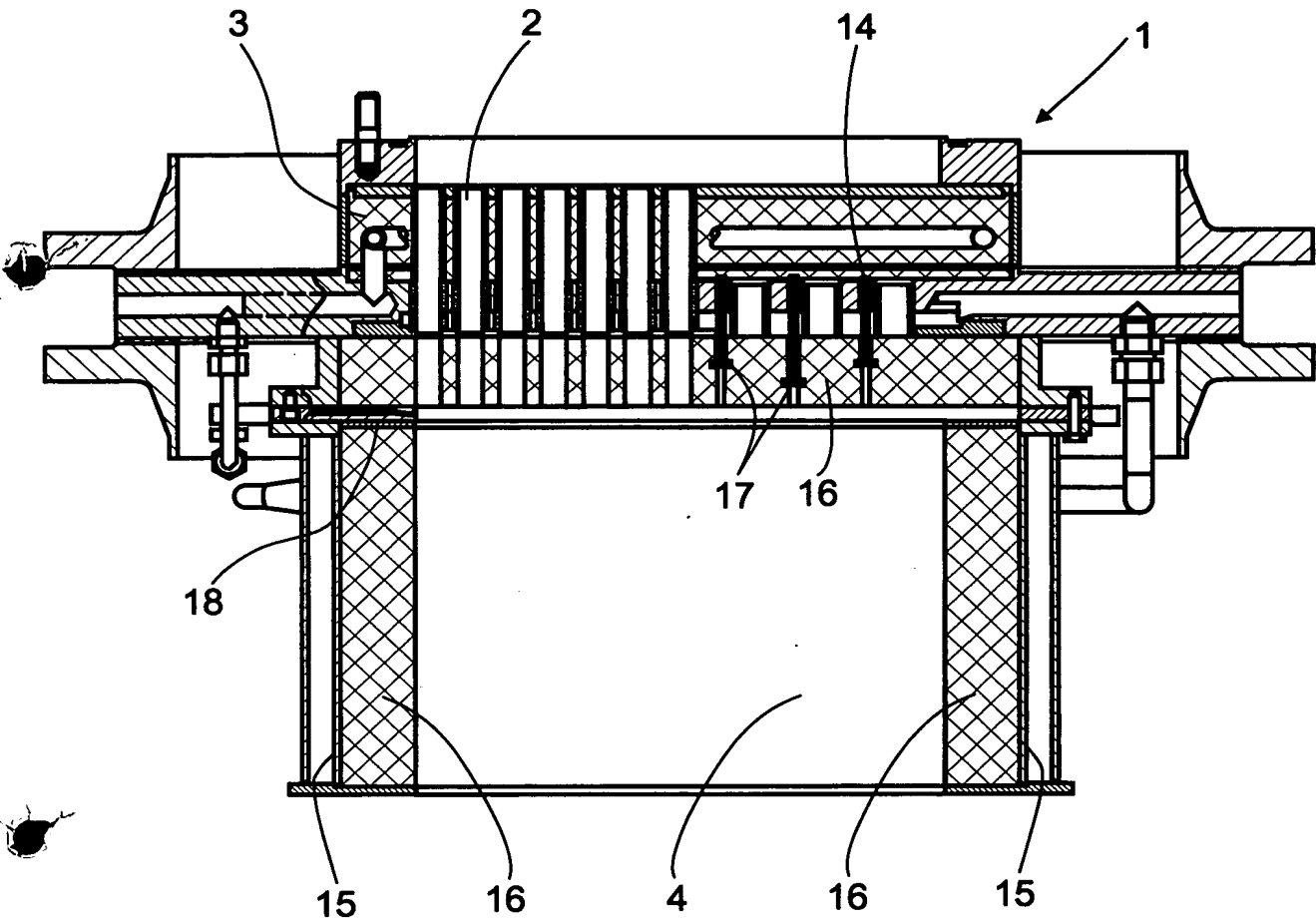


FIG.2

